

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-033025

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

H01B 12/10
H01B 13/00

(21)Application number : 2000-216950

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE
HITACHI CABLE LTD

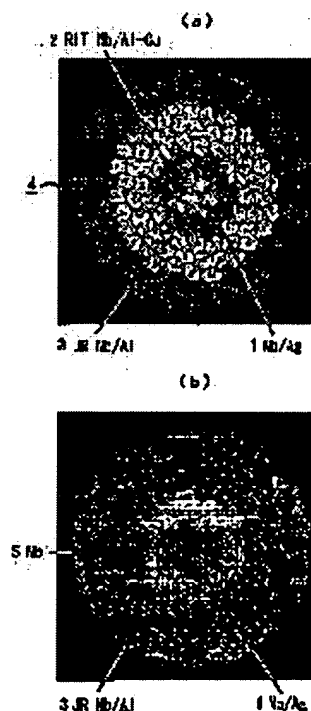
(22)Date of filing : 18.07.2000

(72)Inventor : TAKEUCHI TAKAO
TOMONO SHINYA
WADA HITOSHI
TAGAWA KOHEI
MORIAI HIDESUMI
NAKAGAWA KAZUHIKO(54) Nb₃Al SUPERCONDUCTING MULTI-CORE WIRE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Nb₃Al superconducting multi-core wire with high magnetic field characteristics and mechanical strength not obstructing forming work such as coil forming and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: An Ag stabilizing material 1 covered with an Nb jacket is arranged in the central part, a RIT Nb/Al-2 at.% Cu sub-multi wire 2 made of Al-2 at.% Cu is arranged as an inner peripheral part in the periphery of the Ag stabilized material 1, and a JR Nb/Al sub-multi wire 3 having the composition of Nb-25 at.% Al and an Al layer thickness of 100 nm is arranged as an outer peripheral part on the outside of the sub-multi wire 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-33025
(P2002-33025A)

(43) 公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
H 0 1 B 12/10	Z A A	H 0 1 B 12/10	Z A A 5 G 3 2 1
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 A

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-216950(P2000-216950)

(22) 出願日 平成12年7月18日(2000.7.18)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年5月29日~31日 低温工学会主催の「第62回2000年度春季 低温工学・超電導学会」において文書をもって発表

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 竹内 孝夫

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(74) 代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

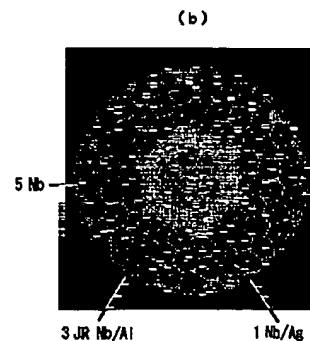
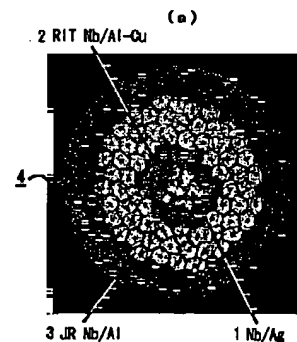
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb₃Al 超電導多芯線とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高磁界特性に優れ、かつ、コイル成形等の成形加工を阻害しない機械的強度を有する Nb₃Al 超電導多芯線およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 中心部にNbジャケットで被覆したAg安定化材1を配置し、その周囲に内周部としてAl-2at%Cu合金のNb/Al-2at%Cu・RIT法サブマルチ線2を配置し、また、その外側に外周部としてNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNb/Alサブマルチ線3を配置した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントおよび不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントを同一の断面内に有することを特徴とするNb₃Al超電導多芯線。

【請求項2】 前記過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントは、前記断面の外周部に配置される構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項3】 前記不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントは、前記断面の内周部に配置される構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項4】 前記過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントは、22at%から25at%の公称Al濃度を有する構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項5】 前記不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントは、前記過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントの公称Al濃度より1at%から5at%大なる公称Al濃度を有する構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項6】 前記不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントは、元素Mの添加に基づいて組成がNb_y(Al_{1-x}M_x)_{1-y}で表記されるとき、元素Cuの添加量xが0.005-0.02、元素Geの添加量xが0.05-0.2、元素Siの添加量xが0.05-0.15である構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項7】 前記過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントは、Al、純Al、又は元素Mの添加に基づいて組成がNb_y(Al_{1-x}M_x)_{1-y}で表記されるとき、元素Mgの添加量xが0-0.1である構成の請求項第1項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項8】 過飽和固溶体から変態したNb₃Alが体積比で50%以上のNb₃Alフィラメントと、該Nb₃Alフィラメントに不規則A15相から規則化したNb₃Alフィラメントを分散・混合した構成を有することを特徴とするNb₃Al超電導多芯線。

【請求項9】 前記断面の任意の位置にNbの拡散バリアで被覆されたAgが内部安定化材として配置される構成の請求項第1項あるいは第8項記載のNb₃Al超電導多芯線。

【請求項10】 Nbのマトリックスで被覆した複数本のサブマルチ線を内周部と外周部に積層して積層体を形成し、前記積層体をNbのマトリックスで被覆してマルチ線を形成し、前記マルチ線を所定の温度で1次加熱し、1次加熱された前記マルチ線を冷却用金属材料で冷却処理して前記外周部に過飽和固溶体フィラメント、前記内周

部に不規則A15相を生成させ、冷却後に所定の温度で2次加熱して前記外周部に過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメント、前記内周部に不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントを生成させることを特徴とするNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【請求項11】 前記内周部の前記サブマルチ線のAlサイズが前記外周部のAlサイズより2倍から100倍大である請求項第10項記載のNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【請求項12】 前記サブマルチ線のNbシースを除いた公称Al濃度が、前記外周部で22at%から25at%の範囲にあり、前記内周部で前記外周部より1at%から5at%大である請求項第10項記載のNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【請求項13】 前記内周部のNb₃Alフィラメント部に元素Mが添加されて組成がNb_y(Al_{1-x}M_x)_{1-y}で表記されるとき、元素Cuの添加量xが0.005-0.02、元素Geの添加量xが0.05-0.2、元素Siの添加量xが0.05-0.15である請求項第10項記載のNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【請求項14】 前記サブマルチ線を構成するNbとAlから成る複合体がAlサイズ、公称Al濃度、元素添加の有無において異なるものの混合物で、前記Alサイズが2倍から100倍小であり、前記公称Al濃度が1at%から5at%小であり、又は元素添加しないものの体積比が50%以上であって、前記内周部と前記外周部とを区別せずに結束する請求項第10項記載のNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【請求項15】 Nbの拡散バリアで被覆されたAgが内部安定化材として前記積層体内の任意の位置に配置される請求項第10項記載のNb₃Al超電導多芯線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はNb₃Al超電導多芯線およびその製造方法に関し、特に、高磁界特性およびコイル等の成形加工性に優れるNb₃Al超電導多芯線およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Nb₃Al化合物系超電導線は、超電導線として一般的なNb₃SnおよびNbTiに比較して、高磁界における臨界電流密度特性に優れているため、核融合炉や高エネルギー加速器などの超電導線自身に大きな電磁力が加わる大型・応用超電導機器への利用が期待されている。

【0003】従来のNb₃Al化合物系超電導線の製造方法として、急熱急冷・変態(RHQT)法がある。このRHQT法では、例えば、ジェリーロール(Jelly-Roll; 以下、JRとする)法に基づいて形成されたNb

／Al多芯複合線を1m／secの速度で移動させつつ通電加熱することにより0.1秒で2000℃まで加熱し、冷媒と電極を兼ねた液体Gaに浸漬することによって体心立方(bcc)相のNbに25at%Alが過飽和に固溶したNb(Al)ssを形成する。そして、このNb(Al)ssに700℃から800℃の変態熱処理を施すことによってbcc相からA15型化合物ヘマッソ変態させることにより化学量論組成のNb₃Al化合物系超電導線を形成する。

【0004】上記したRHQT法に基づくNb(Al)ssは、冷間加工性に優れることからコイル状に巻いた状態で変態熱処理を施すワインド・アンド・リアクト(Windand React)法を適用できる。このため、巻き径が小なる高磁界用内層コイルの成形に有効であるが、変態熱処理による積層欠陥の生成が不可避であり臨界温度T_cは17.9K、また臨界磁場B_{c2}(4.2K)は27Tと超電導特性に限界がある。

【0005】このような超電導特性を改善するものとして、急熱急冷における到達最大温度を下げる、あるいはCu、Ge、Si等の第3元素を添加することによってA15型化合物が直接生成され、化学量論組成のNb₃Al化合物が形成されることが確認されている。このA15型化合物は長範囲規則性が低下した不規則性の特徴を有し、規則化のために700℃から800℃の熱処理を施すことによって臨界温度T_cは18.5K、またB_{c2}(4.2K)は29Tまで向上し、高磁界での臨界電流密度J_cが改善される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のA15型化合物が直接生成するNb₃Al化合物系超電導線では、熱処理によって不規則A15型化合物を規則化すると高磁界での臨界電流密度J_cが向上する反面、低磁界での臨界電流密度J_cが低下する。また、脆くなってコイル成形時の巻き込み性や燃り線導体化等の成形加工性が低下する。機械的強度は超電導部に対するNbマトリックスの割合を大にすることにより補強できるが、この場合にはoverall J_cが大幅に低下するという問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、高磁界特性に優れ、かつ、コイル成形等の成形加工を阻害しない機械的強度を有するNb₃Al超電導多芯線およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントおよび不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントを同一の断面内に有するNb₃Al超電導多芯線を提供する。

【0009】また、本発明は、上記目的を達成するため、過飽和固溶体から変態したNb₃Alが体積比で5

0%以上のNb₃Alフィラメントと、該Nb₃Alフィラメントに不規則A15相から規則化したNb₃Alフィラメントを分散・混合した構成を有するNb₃Al超電導多芯線を提供する。

【0010】また、本発明は、上記目的を達成するため、Nbのマトリックスで被覆した複数本のサブマルチ線を内周部と外周部に積層して積層体を形成し、前記積層体をNbのマトリックスで被覆してマルチ線を形成し、前記マルチ線を所定の温度で1次加熱し、1次加熱された前記マルチ線を冷却用金属材料で冷却処理して前記外周部に過飽和固溶体フィラメント、前記内周部に不規則A15相を生成させ、冷却後に所定の温度で2次加熱して前記外周部に過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメント、前記内周部に不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントを生成させるNb₃Al超電導多芯線の製造方法を提供する。

【0011】上記したNb₃Al超電導多芯線およびその製造方法によると、延性に富む過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントと超電導特性の良好な不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントとを同一の断面内に配置することによって、曲げ等の機械的歪みによる不規則A15相Nb₃Alフィラメントの破断を防ぐとともに超電導特性、特に、overall J_cを大にできる。

【0012】過飽和固溶体Nb(Al)ssを生成させるには高温で固溶体を形成する必要がある。外周部のフィラメントがそのような条件を満たすとき、線材・横断面の中心部で不規則A15相フィラメントを生成させるにはNbとAl間の拡散反応が終了していないことが必須で、そのためには、外周部に配されるものと比較してシングル線材のAlあるいはAl合金の厚さ(太さ)を2倍以上大きくする必要がある。一方、その比が100を越えると未反応Nbが大量に残ってNb₃Alの体積比が低くなりoverall J_cが小になる。また、Nb(Al)ssの固溶限は温度の上昇とともに増加するので、中心部に配置されるサブマルチ線の公称Al濃度を外周部に配されるものと比較して1at%以上高くすることにより、過飽和固溶体フィラメントと不規則A15相フィラメントが共存する加熱温度域が存在する。公称Al濃度が5at%以上高くなるとNb₂Al相が大量に生成し、結局、不規則A15相の体積比が低くなりoverall J_cは小さくなってしまふ。

【0013】Nb(Al)ssの固溶限は、Cu、Ge、Siの第3元素を添加することにより減少する。中心部に配置されるサブマルチ線にAl合金、また外周部に純Alを用いると不規則A15相フィラメントと過飽和固溶体フィラメントを同時に生成することができる。そのためにはCuを0.5at%、Geを5at%、またSiを5at%以上それぞれAlに添加して過飽和固溶体を不安定化させる必要がある。しかし、添加量がそ

れぞれ2at%、20at%、15at%を越えるとAl合金が脆くなり、Nb/Al複合体の加工性が低下する。過飽和固溶体と不規則Al5相を混合してフィラメントを形成する場合は、過飽和固溶体の体積率を50%以上とすることでフィラメントの最低限の加工性を確保できる。

【0014】

【発明の実施の形態】表1は、後述する実施例1～4で形成されるNb₃Al超電導多芯線の構成、機械的特性、および超電導特性を示す。

【表1】

	標準試料1	標準試料2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
外周部	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:100nm	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:100nm	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:100nm	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:100nm	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:100nm	RIT Nb/Al Nb/Al-5at%Mg(67vol%)と RIT Nb/Al-2at%C_(33vol%)を混合し たAl芯径が100nmのサブマルチ線
内周部	Nb	Nb	RIT Nb/Al-2at%Cu Al芯径:100nm	JR Nb/Al Nb-25at%Al Al厚み:1μm	JR Nb/Al Nb-27.5at%Al Al厚み:100nm	同上
中心部	Nb被覆Ag	Nb被覆Ag	Nb被覆Ag	Nb被覆Ag	Nb被覆Ag	Nb被覆Ag
急冷後の曲げ試験(50mmφ)	×	○	○	○	○	△
Tc(K)	18.3	17.8	18.2	18.3	18.3	18.2
Overall Jc(4.2K) at 18T(A/mm ²)	87	540	320	350	300	380
Overall Jc(4.2K) at 24T(A/mm ²)	60	15	25	30	30	28

本発明のNb₃Al超電導多芯線は、サブマルチ線を複数本組み込んでマルチ構造線とすることにより形成され

る。サブマルチ線の製造方法には多くの方法が存在するが、本発明ではJR法とロッドインチューブ(RIT)

法で作製したサブマルチ線について説明する。

【0015】〔実施例1〕図1は、Nb₃Al超電導多芯線の断面を示し、(a)は本発明の実施の形態にかかるマルチ線、(b)は比較例としての標準試料であるマルチ線である。(a)のマルチ線は、中心部にNbジャケットで被覆したAg安定化材1を7本配置し、その周囲に内周部としてAl-2at%Cu合金のフィラメント数が7999(421×19)本のNb/Al-2at%Cu・RIT法サブマルチ線を1層(計12本)配置し、また、その外側に外周部としてNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNB/Alサブマルチ線を3層(計66本)配置してマルチ線4を形成し、このマルチ線4に急熱急冷(RHQ)処理を施した。

【0016】(b)のマルチ線は、中心部にNbジャケットで被覆したAg安定化材1を7本配置し、その周囲に内周部としてフィラメント状のNb5を配置し、また、その外側に外周部としてNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNB/Alサブマルチ線を3層(計66本)配置しており、急熱急冷条件の異なる標準試料1および2としている。このマルチ線についても同様に急熱急冷処理を施した。

【0017】図2は、急熱急冷処理のときの通電電流に対する変態熱処理後の臨界温度T_cを示し、(a)は実施例1のマルチ線の臨界温度T_cの変化、(b)は標準試料のマルチ線の臨界温度T_cの変化である。RHQ処理後、定電流電源から供給される電流値による急熱急冷処理条件に基づいて、800℃で10時間の変態熱処理を施したところ、本発明のマルチ線では、外周部に配置されたJRサブマルチ(フィラメント)だけが過飽和固溶体になっており、内周部に配置されたRITサブマルチ(フィラメント)では不規則A15相が生じる。臨界温度T_cも18.2Kを超える値が得られている。表1に示すように、低磁界の臨界電流密度J_cが若干小さくなるが、高磁界での臨界電流密度J_cは改善され、良好な曲げ加工性を保持している。また、高い臨界温度T_cを示すRHQ条件の選択範囲が広い。

【0018】比較例のマルチ線では、標準試料1について、不規則A15相が生成するRHQ条件では臨界温度T_cが高く、表1に示すように高磁界での臨界電流密度J_cが大きい。しかし、低磁界になっても臨界電流密度J_cは向上せず、急冷後の曲げ加工性が低下する。標準試料2について、過飽和固溶体が生成するRHQ条件では臨界温度T_cが低いが、急冷後は表1に示すように極めて良好な曲げ加工性を有する。磁界が減少すると臨界電流密度J_cは向上するが、高磁界側で臨界電流密度J_cは急速に劣化する。このようにRHQ条件により特性が大きく異なる。

【0019】〔実施例2〕中心部にNbジャケットで被覆したAg安定化材を7本配置し、その周囲に内周部と

してNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が1μmのJRNB/Alサブマルチ線を配置し、また、その外側に外周部としてNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNB/Alサブマルチ線を配置してマルチ線を形成した。内周部に配置したJRNB/Alサブマルチ線のAlの層厚は外周部の層厚より10倍厚く形成されている。

【0020】このマルチ線に急熱急冷処理を施したところ、外周部に配置されたJRNB/Alサブマルチ(フィラメント)は過飽和固溶体になっており、内周部に配置されたJRNB/Alサブマルチ(フィラメント)では不規則A15相が生じた。このマルチ線に800℃で10時間の変態熱処理を施したところ、表1に示すように、低磁界の臨界電流密度J_cが若干小さくなるものの高磁界での臨界電流密度J_cは改善され、良好な曲げ加工性が得られた。

【0021】〔実施例3〕Nbジャケットで被覆したAg安定化材を中心部に7本配置し、その周囲に内周部としてNb-27.5at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNB/Alサブマルチ線を配置し、また、その外側に外周部としてNb-25at%Alの組成を有し、Alの層厚が100nmのJRNB/Alサブマルチ線を配置してマルチ線を形成した。内周部に配置したサブマルチ線の公称Al濃度は外周部の公称Al濃度より2.5at%高くした。

【0022】このマルチ線に急熱急冷処理を施したところ、外周部に配置されたJRNB/Alサブマルチ(フィラメント)は過飽和固溶体になっており、内周部に配置されたJRNB/Alサブマルチ(フィラメント)では不規則A15相が生じた。このマルチ線に800℃で10時間の変態熱処理を施したところ、表1に示すように、低磁界の臨界電流密度J_cが若干小さくなるものの高磁界での臨界電流密度J_cは改善され、良好な曲げ加工性が得られた。

【0023】〔実施例4〕Nbジャケットで被覆したAg安定化材を中心部に7本配置し、その周囲に内周部としてNb/Al-2at%CuのRIT法7芯線40本とNb/Al-5at%MgのRIT法7芯線81本を混合して作成したサブマルチ線を配置し、また、その外側に外周部と同一のサブマルチ線を配置してマルチ線を形成した。

【0024】このマルチ線に急熱急冷処理を施したところ、各フィラメントには過飽和固溶体と不規則A15相が約7:3の割合で混合して生じた。このマルチ線を800℃で10時間の変態熱処理を施したところ、表1に示すように、低磁界の臨界電流密度J_cが若干小さくなるものの高磁界での臨界電流密度J_cは改善される。この場合でも、コイル成形に必要な曲げ加工性は確保されている。

【0025】上記したNb₃Al超電導多芯線による

と、断面内での配置あるいは混合比を制御して、不規則A15相と過飽和固溶体を同時に生じさせるようにしたので、過飽和固溶体が不規則A15相を機械的に支持する。このことによって余分なNbマトリックスを増大させることなしに良好な成形加工性を保持しながら高磁界特性が改善される。例えば、Wind and React法に基づく巻き径の小なる1GHzクラスNMR超電導マグネットの最内層コイル等の形成が可能になる。また、撚り線による大電流容量化も可能となり、最大経験磁場が高くなる次世代核融合炉超電導マグネット導体に適する。超電導特性では、実用線材として使用されているNb₃Snの2倍以上の臨界電流密度J_cを示し、優れた耐歪み特性を有するので、核融合炉や高エネルギー加速器などの大型超電導システムの強磁場化を実現するとともにシステム全体のコンパクト化を図ることができ、装置コストを低減することができる。

【0026】なお、上記した実施の形態で適用した公称Al濃度、NbとAl間の拡散距離、合金添加の有無等の製造パラメータは、JR法、RIT法以外の他の製造方法であるクラッドチップ押し法、粉末押し法においても同様に適用することができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のNb₃Al超電導多芯線およびその製造方法によると、延性に富む過飽和固溶体からA15相に変態したNb₃Alフィラメントと超電導特性の良好な不規則A15相を規則化させたNb₃Alフィラメントを同一の断面内に配置したため、高磁界特性に優れ、かつ、コイル成形等の成形加工を阻害しない機械的強度を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

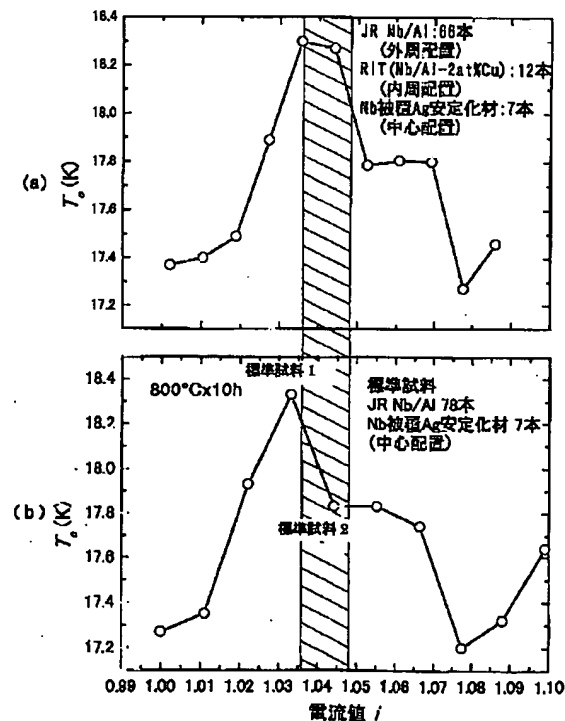
【図1】本発明の実施の形態に係るNb₃Al超電導多芯線を示し、(a)は、本発明のマルチ線の断面図 (b)は、比較例としての標準試料であるマルチ線の断面図

【図2】急熱急冷処理のときの通電電流に対する変態熱処理後の臨界温度T_cを示す説明図

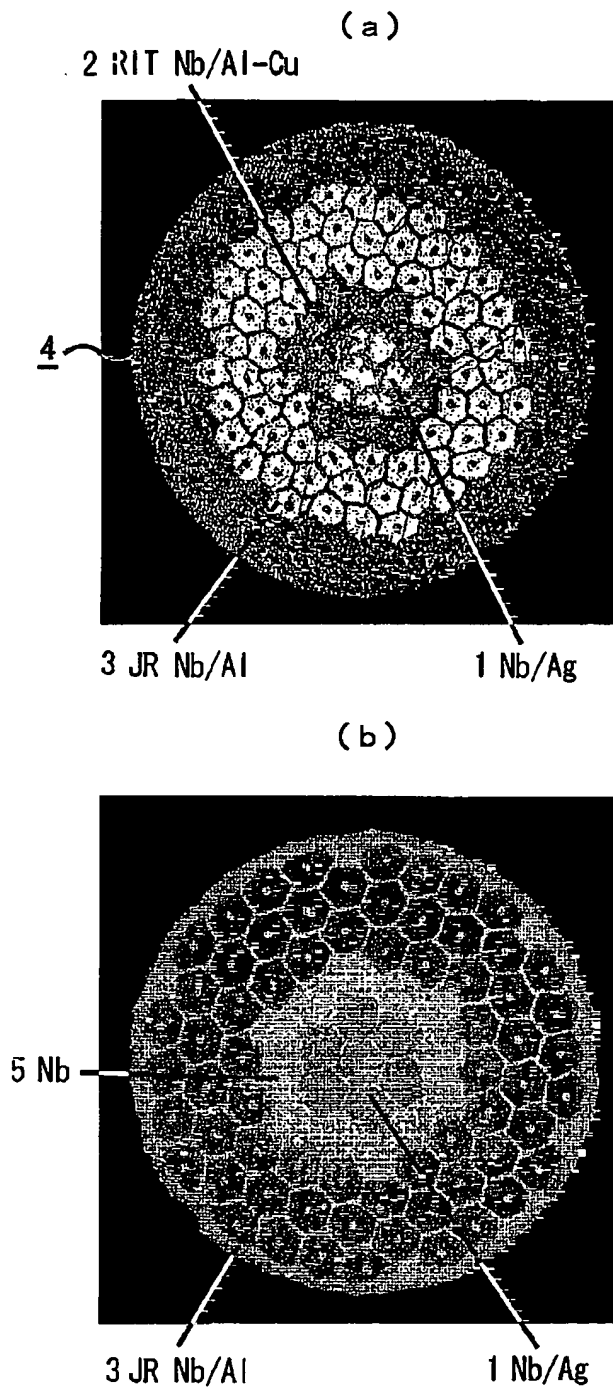
【符号の説明】

- 1 Ag安定化材
- 2 Nb/Al-2at%Cu・RIT法サブマルチ線
- 3 JRNb/Alサブマルチ線
- 4 マルチ線
- 5 Nb

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伴野 信哉
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内
(72)発明者 和田 仁
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(72)発明者 田川 浩平
茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線
株式会社アドバンスリサーチセンター内
(72)発明者 森合 英純
茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線
株式会社アドバンスリサーチセンター内
(72)発明者 中川 和彦
茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線
株式会社土浦工場内

Fターム(参考) 5G321 AA11 BA03 DC32 DC36